



TITLE:

塩素化低級炭化水素系農薬の研究(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

進藤, 登

---

CITATION:

進藤, 登. 塩素化低級炭化水素系農薬の研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213585>

RIGHT:

氏 名	進 藤 登 しん どう のぼる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 409 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	塩素化低級炭化水素系農薬の研究

論文調査委員 (主 査) 教授 穴戸圭一 教授 野崎 一 教授 福井三郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は塩素化低級炭化水素系の農薬の製造に関し、その製造条件と生物効果に関する研究をまとめ、製造法を論じたもので、殺線虫剤ジクロルプロペン類混合物、いわゆるD—Dに関する研究と、メチルエチルケトンの塩素化による農薬の製造研究の2編よりなりたっている。前者が主体で第1編をなし、緒論、本論9章および結語よりなり、後者第2編は緒論、本論4章および結語よりなりたっている。

第1編第1章の緒論では、D—Dの研究目的および本研究を行なうに至った背景を述べ、従来の知見を要約し、本研究内容の概要を記している。

第2章はD—Dの組成および製法に関する研究の概要を扱ったもので、プロピレンを塩素化した場合の各種の化合物について述べている。合成グリセリン製造、すなわちその中間体塩化アリル製造の副産物である市販のD—Dに対し、著者はプロピレン等より直接D—Dを製造することを目的とした場合の研究を行なう意図を示している。プロピレンの塩素化には、置換反応と付加反応とがあるが、高温塩素化により置換反応を行なった場合、副生塩化水素のプロピレンへの付加反応もあり、これらの点について平衡定数を算出し、高温では付加反応が起り難いことを確め、反応器の設計資料としている。

第3章ではプロピレンの塩素化反応工程について検討した結果を述べている。反応温度は反応器により多少異なるが、400～450℃が殺線虫剤としての有効成分が多いことを明らかにし、プロピレンと塩素との混合モル比は2が最適であることを確認し、反応器については主に直管式三基連結方式、旋回流動方式、無充填旋回方式等について多くの研究を行ない、それぞれの方式の長短を研究し、塩素の付加反応をおさえるためには旋回方式がよいことを認め、無充填旋回方式が工業的に適すると結論づけている。また原料ガスを旋回反応器に吹込む方法等反応諸条件についても検討して、得られた塩素化体をD—D製品とした場合、殺線虫力の最も強い1.3—ジクロルプロペンが75%以上あるものが容易に得られる条件を明らかにしている。また回収された塩化アリルはプロピレンと混合し再び塩素化するのがよいことを記している。

第4章は分析を取扱ったもので、ガスクロマトグラフィーによる測定結果を示している。

第5章には反応器を出た各種の塩素化体を捕集する方法を述べ、文献既知の方式と比較し、著者の外部冷却方式が有利であることを示している。

第6章には捕集されたプロピレンの塩素化体を水洗し、生物試験の結果、薬害成分とされた不飽和三塩素化体の除去、および多量に含有されている塩化アリルの除去のために蒸溜が必要なことを述べている。蒸溜装置の設計値と実験値との対比検討、分離能力、塔頂カット温度等を検討して、問題点を明らかにしている。また釜残には樹脂化したものが多く、三塩素化体の除去には減圧蒸溜の必要性を強調している。

第7章では副生塩酸の精製法の検討を述べ、脱鉄法を論じ、イオン交換樹脂を用いた精製品は可視部および紫外部吸光測定よりすぐれた品位のものになることを確認している。

第8章では殺虫剤としての効力試験、植物に対する薬害試験、その結果によるD—D含有成分と生物活性の関係を研究したところを記している。また殺線虫剤としての必要な条件ならびに試験方法を述べ、多くの試験を行なって、検討した結果、D—Dは1,3—ジクロロプロペンの含有量の多いもの程効力が大きく、殊にシス体がトランス体より強いことを確認し、また1, 2, 3—トリクロロプロペンは効力が劣り、塩化アリル、1, 2—ジクロロプロパン等は殺線虫効力は非常に劣ることを強調している。薬害成分については不飽和三塩素化体が強いことを確認し、これを除去する必要を述べている。1,2ジクロロプロパンについてはシャーレ試験では薬害を抑制作用を示すように見えるが、土壌の入ったポット試験では、その作用が認められず、さらに殺線虫力はほとんどないため、この成分の生成を抑制する合成法が有利であると述べている。

第9章はD—Dの製造装置に使用する材質の検討であり、塩化アリルおよび製品D—Dについて、各種材質で検討した結果および中間試験の操業結果より、製造装置、捕集系統についての結論を出している。

第10章は工業化を行なう場合の資料や問題点について総合的にまとめ、操業上から見た主要な問題点をとらあげ、三基連結方式と旋回方式とについて製造全系統図、フローシート、主要装置の反応条件、材質、仕様を示し、工業化の有用な資料を多く述べている。また建設費、原価推定も行なっている。

第11章は結語であり、本研究により得られたD—Dは市販品と同等もしくはそれ以上であることを述べ、反応装置は無充填旋回式が工業的に最も有利であろうと結んでいる。

第2編は除草剤アルファ・アルファ・ジクロロプロピオン酸の製造に関するもので、メチルエチルケトンを先ず塩素化し、五塩素化体を合成し、それをアルカリで加水分解し、クロロホルムと $\alpha \cdot \alpha$ —ジクロロプロピオン酸を得る方法の改良を試みたところを記している。

第1章は $\alpha \cdot \alpha$ —ジクロロプロピオン酸の従来の合成法をまとめて示し、その内容を説明している。

第2章は従来の三段塩素化反応において特許文面に未記載の知見を得るため、追試実験を行なったところを述べたものである。第1段塩素化では激烈な初期反応を防止するため、重量5%程度の塩化水素の添加の必要性和第3段塩素化は160°C附近の高温で、活性体を使用するものであるため、操業上種々な困難が確認され、従来の方法による原料供給速度では触媒上の均一反応は期待できないことを示している。

第3章は改良を考案したハロホルム反応を応用した場合の結果を示したもので、第1段または第2段塩素化物比重1.43程度のものを原料とし、高度さらし粉を用い、アルカリ性の塩素化を行なうと、塩素化さ

れてクロロホルムと目的物が得られることを示し、工業化の可能性を示唆したものである。

第4章は本研究により合成された製品および中間品等について生物試験を行なったもので、試製品と市販品とは除草効力に全く差のないことを確認している。また副生するヘキサクロルエタンの純品は効力が殆んどないが、これを70%まで含む粗製品は大きな除草力を示し、相乗効果のよい例であることを示している。

第5章は製造のところを述べたものであり原価推定を行なっている。

第6章は総括および結論である。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は2編より成っているが、その第1編は、プロピレンの塩素化によってできるジクロルプロペン類混合物で、殺線虫剤として用いられる農業、いわゆるD—Dに関し、塩化アリル製造の副産物としてではなく、これを主目的として製造する場合の研究を述べたものである。すなわち、従来の製造条件とは相当に異ったものであるが、研究の展開を、生物試験の結果と、合成品の成分関係とに関連させながら行ない、それに適する製造方法と、工業装置の形式とを検討したところをまとめたものである。また第2編はメチルエチルケトンの塩素化による除草剤アルファ・アルファ・ジクロルプロピオン酸とクロロホルムとの製造研究であり、ハロホルム反応を利用したところをまとめたものである。

生物試験の結果、いわゆる、D—Dの成分中、殺線虫力の最も強いものは1,3—ジクロルプロペンであるが、これの含有量の多い製品を一挙に製取することを目的として研究を展開している。

すなわち、プロピレンの塩素化について、プロピレンと塩素との反応モル比は、従来の方法による塩化アリルを作るためには、プロピレンを4～5倍過剰にして、プロピレンによって反応熱を吸収制御する方針を取るのである。しかし塩化アリルを主目的としない著者のD—D直接製造では、2倍が最適であることを見出している。モル比が1に近づくと炭化が多く、2より大きくなると、農業として効果の少ない塩化アリルや1,2—ジクロルプロパンが増加することを認めている。

また反応温度は1,3—ジクロルプロペンの含有量に大きく影響を与えるものであり、400°C以下では付加反応が増加して1,2—ジクロルプロパンが多くなり、また500°C以上では塩化アリルおよび、三塩素体が増加する傾向を確認している。従って本目的に適合する反応温度は400～450°Cが最適であると結論している。

本反応は発熱性であるから、温度の制御と原料ガスの混合法および反応器内の温度の均一性が問題であることを確認し、反応器の形式を研究している。直管式反応器では、単管の場合、塩化アリルが多くて目的物が少ないが、三基直列に連結した場合は目的物が増加し、塩化アリルの減少の傾向を確かめている。しかし反応器内の温度の均一性に着目し、アランダムを用いた流動層による実験を行ない、巡回式流動層反応器がすぐれていることを知り、ガス・ガス均一反応器に対する巡回式のすぐれていることを明らかにし、工業化の可能性を示唆している。

なお副生する塩化アリルを再度D—D原料として使用する方式を検討し、プロピレンと混合して塩素化の操業が安定で、すぐれていることを見出している。

合成されたプロピレンの塩素化物より三塩素化体および塩化アリルを蒸溜により除去したものは、1,3-ジクロルプロペン含有量75~79%であり、シス体がトランス体より若干多い傾向を示し、1,2-ジクロルプロパンは11~17%、三塩素化体は0.5%以下であり、市販の1,3-ジクロルプロペン60~65%のものと比較すると、本法の方がすぐれていることを明らかにしている。

なお未蒸溜のものは、市販品より殺線虫力が強いが、薬害も強いことを知り、この原因は不飽和三塩素化体トリクロルプロペンであることを認めている。

D-Dの成分に関し根コブ線虫含有土壌で効力試験を行ない、1か月後の根コブ着生度を調べた結果、シス-1,3-ジクロルプロペンが最も強く、トランス 1,3-ジクロルプロペンがこれに次ぎ、1,2-ジクロルプロパンや塩化アリルは非常に効力の弱いことを確認している。

市販D-Dの成分には1,2-ジクロルプロパンが多く、効力の面で相乗効果がありと云われていたが、本研究の結果によると、同化合物自身は殺虫力が非常に弱く、また相乗効果もあるとは断定し難く、薬害抑制作用もあるとは推定できないとし、従ってこの物質を少しでも減らす方向の反応条件がよいと結論づけている。

以上の生物試験の結果より製造に関して、効力の最も大きい1,3-ジクロルプロペンの含有を多くすること、薬害のある不飽和三塩素化体の生成を抑制すること、1,2-ジクロルプロパンの生成を抑制することが要望され、これに答える反応方式および条件を考え、更に製造の操業が安定し工業化の可能性のある方法を研究し、前述のような結論を出している次第である。

第2編では従来方法にもとづくメチルエチルケトンの塩素化は五塩素化体を製造する場合、工業的にはかなりの困難のあることを確かめ、ハロホルム反応を利用し三ないし四塩素化段階で、アルカリ性の塩素化に変え、ハロホルム反応によってクロロホルムと除草剤アルファ・アルファ・ジクロルプロピオン酸を得ることを見つけたもので、これも工業化の示唆を与えている。

以上要するに塩素化低級炭化水素系農薬の製造研究にあたり、生物試験との関連によって、工業的製造法の基盤を詳細に研究したもので、学術上、工業上有益な多くの知見を提供したものである。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。